

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L17: Entry 1 of 1

File: DWPI

Dec 3, 1975

DERWENT-ACC-NO: 1978-22061A

DERWENT-WEEK: 197812

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Comb type block copolymer inhibiting blood platelet aggregation - prepd. by copolymerising reaction prods. of poly:alkyl methacrylate and unsaturated acid chloride(s) with hydrophilic monomers

PATENT-ASSIGNEE: KURARAY CO LTD (KURS)

PRIORITY-DATA: 1974JP-0058445 (May 24, 1974)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|--------------------|----------|-------|----------|
| JP 50150793 A | December 3, 1975 | | 000 | |
| JP 82043086 B | September 13, 1982 | | 000 | |

INT-CL (IPC): A61F 0/00; A61M 1/03; C08F 293/00; C08F 299/00; G02C 7/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP50150793A

BASIC-ABSTRACT:

Reaction prods. of poly 2-18C alkylmethacrylates with unsaturated acid chlorides were copolymerised with hydrophilic monomers.

In an example, 50 ml butylmethacrylate was emulsified in 5 l. H₂O contg. 5 g Na dodecylsulphate, and stirred for 10 hrs at 30 degrees with 9.7 ml of a 35% aq. H₂O₂ and 4 g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O. The polymer (5g) obtd. was dissolved in 20 ml pyridine and stirred for 8 hrs at 50 degrees with 1 ml methacrylchloride in N.

The reaction prod. (2.46 g) and 1.23 g hydroxyethylmethacrylate were dissolved in 14 ml dimethylformamide, and polymerised for 22 hrs. at 60 degrees with 0.02 ml of a 50% hexane soln. of diisopropylperoxy dicarbonate to give a transparent cast film copolymer.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP50150793A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: A14 A96 P32 P34 P81

CPI-CODES: A10-C02; A10-E07B;



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願

(2)
昭和49年5月24日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

橋型ブロック共重合体の製造法

2. 発明者

ナカヤマ アサノ
岡山県倉敷市酒津1625

ナカヤマ トシヒサ
中 島 俊 秀 (ほか1名)

3. 特許出願人

(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙 石 襄
倉敷市酒津1621番地

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社 クラレ内
電話 東京 03 (271) 1321 (代表)
(6747) 弁理士 本 多 堅



① 特開昭 50-150793

④ 公開日 昭50.(1975)12.3

② 特願昭 49-58445

② 出願日 昭49.(1974)5.24

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

7188 45
7342 45
7058 54

⑤ 日本分類

26B/D1
26B/A1
94 H0

⑥ Int.Cl²

C08F293/00
C08F 2/001
A61F 1/00

明 細 書

1. 発明の名称

橋型ブロック共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

片末端に水酸基又はアミノ基を1個有し、かつアルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレートと、分子内に重合性二重結合を有する酸塩化物とを反応させることにより得られた、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートと親水性単量体とを共重合させることを特徴とする橋型ブロック共重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレートブロックと親水性重合体ブロックとからなる橋型ブロック共重合体の製造法に関する。更に詳しくは片末端に水酸基又はアミノ基を1個有し、かつアルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレートと、分子内に重合性二重結合を

有する酸塩化物との反応により得られた、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートと親水性単量体とを共重合させることを特徴とする橋型ブロック共重合体の製造法に関する。

親水性かつ水不溶性とした重合体、たとえばヒドロキシ-又はアルコキシ-アルキル(メタ)アクリレート類(以下、メタクリレート、アクリレートを総称して(メタ)アクリレートと略称する)、アミノ-又はアルキルアミノ-アルキル(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート類、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド類、N-アルキルアクリルアミド類、N-ヒドロキシアルキルメタクリルアミド類、N-ヒドロキシアルキルアクリルアミド類、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、メタクリル酸、アクリル酸などを含む重合体および共重合

体、更には共重合、架橋などの方法で不溶化処理することによつて変性されたポリビニルアルコール系重合体などは、吸水し、膨潤した状態で使用された時、特に生体組織との親和性が高いため、しばしば医用材料として用いられている。

特に該親水性樹脂は、各種カテーテル類、医療用チューブ類、人工臓器、コンタクトレンズ、血液透析膜などの医用材料、あるいはクロマトグラフ用ゲルとしての用途が開発されつつある。しかし従来の親水性樹脂は含水時の強度が低いことが実用上大きな障害となつている場合が多い。従来よりこの点を改良するための研究が行なわれているが、充分な成果は得られていない。この点に鑑み、本発明者らは親水性重合体の主鎖に、ある範囲の鎖長を有し、かつアルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレート、の側鎖を適当に導入して簡型ブロック共重合体とすることにより、親水性重合体の好ましい性質を保持し、とくに抗凝血性などは一層向上し、かつ著しく向上した機械的強度を有

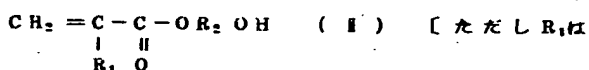
し、また成型性の良い簡型ブロック共重合体を得ることができることを見出し、本発明に至つた。該簡型ブロック共重合体は親水性ブロックおよび疎水性ブロックの二相構造よりなり、水中膨潤時の吸水率が5%以上、好ましくは10%以上のヒドロゲルで、上記医用材料その他、親水性樹脂の用途に有用である。なおここで吸水率は次式で定着される。

$$\text{吸水率} = \frac{\text{含水重合体重量} - \text{純乾重合体重量}}{\text{純乾重合体重量}} \times 100 (\%)$$

本発明の簡型ブロック共重合体は、その骨格が

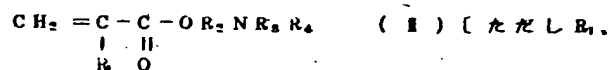
$$-Am-Bn- (m, n \text{ は整数}) \quad (I)$$

で表わされるビニル共重合体で、ここでAは上記親水性重合体を与える単量体単位であり、とくに医用材料として望ましくは一般式



水素又はメチル基、 R_2 はアルキレン基または $-\text{CH}_2 \text{ CH}_2 (\text{OCH}_2 \text{ CH}_2)_p -$ 基 (ただし p は1~80の整数) である] で表わされる単量体

群、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど;あるいは一般式

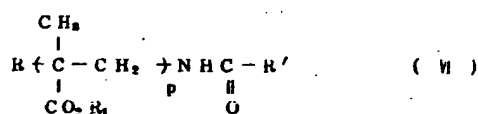
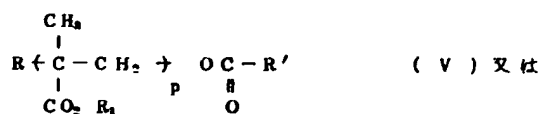


R_2 は(II)における R_1 、 R_2 と同じ、 R_3 、 R_4 は水素、又はアルキル基で、該アルキル基は水酸基、アミノ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基などの極性置換基を有してもよい] で表わされる単量体群、たとえばアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど;あるいは一般式



は(III)における R_1 と同じで、 R_2 、 R_3 は(III)における R_3 、 R_4 と同じである] で表わされる単量体群、たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド類、N-アルキルメタクリルアミド類、N-ヒドロキシアルキルアクリルアミド類、N-ヒドロキシア

ルキルメタクリルアミド類など;あるいはN-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-アクリロイルモルホリン、N-メタクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミドなどの単量体群から選択される一種又は二種以上の単量体単位を意味し、Bは片末端に重合性二重結合を有する、アルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレート、即ち一般式



[ただしRは本発明におけるアルキルメタクリレートの重合の停止反応で末端に生成する基で、通常水素、アルキル基又は重合性のないアルケニル基であり、 R_1 は炭素数2ないし18のアル

キル基で、芳香族又は脂環式化合物で置換されていてもよい。またR'は重合性二重結合を有するアルケニル基たとえ

$$\begin{array}{c} -C=CH_2 \\ | \\ H \end{array}, \quad \begin{array}{c} -C=CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

などを示し、pは10~1000の整数である)で表わされるポリアルキルメタクリレートを示す。

一般式(Ⅰ)で表わされる樹型ブロック共重合体が親水性を保ち、しかも機械的強度が親水性単量体のみのかたまり重合体に比べて向上しているため、かつ取扱い容易な柔軟性、可撓性を有しているためには、側鎖を形成するB成分即ちポリアルキルメタクリレートブロックが機械的強度が高く、かつ適当なガラス転移温度を有することが重要である。即ち該疎水性ポリアルキルメタクリレートブロックは、生成する樹型ブロック共重合体の物理的性質が実用上最適となるように選択されるべきであり、具体的には吸水し膨潤した状態で用いられても形態を保持し、かつ十分な強度を保つためにB成分は疎水性で、

オクチルメタクリレートなどが適当であり、A成分がヒドロキシエチルアクリレートやヒドロキシプロピルアクリレートなどのようにガラス転移温度が低い場合には、B成分となるべき単量体としてはガラス転移温度の高い重合体を与えるエチルメタクリレートなどが適当である。また該ポリアルキルメタクリレートの数平均分子量は1000~100000の範囲内であるべきである。もし分子量が1000未満である場合には補強効果が少なく、またポリアルキルメタクリレートの親水性主鎖に対する使用重量あたりの共重合体の平衡吸水率の低下が大きくなる。一方、ポリアルキルメタクリレートの分子量が100000を超える場合にはポリアルキルメタクリレートの親水性主鎖に対する使用重量あたりの補強効果が小さくなる。

一般式(Ⅴ)又は(Ⅵ)で表わされる、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートは、本発明によれば、片末端に1個の水酸基又はアミノ基を有するポリアルキルメ

タクリレートのみからなる単独重合体の機械的強度が高いものであることが望ましい。又樹型ブロック共重合体が取扱いやすい柔軟性及び可撓性を保ち、かつ十分な耐衝撃性を保つためにはB成分は単独重合体としてのガラス転移温度が室温付近又はそれ以下であることが望ましい。このような目的から選択されるアルキルメタクリレートとしてはそのアルキル基の炭素数が2ないし18の範囲内にあることが望ましい。具体的にはエチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、セチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメチルメタクリレートなどが、A成分となるべき親水性単量体の他、および目的とする樹型ブロック共重合体成造物の物性に応じて選択される。たとえばA成分がヒドロキシエチルメタクリレートのようにガラス転移温度が高い場合は、B成分となるべき単量体としては、ガラス転移温度の低い重合体を与えるヘキシルメタクリレート、

タクリレートから比較的容易に合成することができる。例えば片末端に1個の水酸基を有するポリアルキルメタクリレートを得るためには、Pallierら(ジャーナル・オブ・マクロモレキュラー・サイエンス、C、2巻、225頁(1968年))の方法に準じて水酸化水素又は水酸化水素と第1鉄塩もしくは第2鉄塩とからなるレドックス系を開始剤とし、水中で重合する方法が適当であり、片末端に1個のアミノ基を導入するには例えばヒドロキシルアミンあるいはヒドラジンと第1チタン塩のレドックス系が有効な開始剤である。これらの方法でアルキルメタクリレート類を重合するときは連鎖移動反応が少なく、又特に二重結合のα位にメチル基が存在するため、重合停止が不均化反応によつて起るので一般に片末端に1個の開始剤断片を有する重合体を得られることが知られている。(大津、高分子の合成(Ⅱ)、65ページ、化学同人(1968年)参照)

このようにして得られる片末端に1個の水酸

基又はアミノ基を有するポリアルキルメタクリレートとビリジン又はヘキサメチルホスホルアミドに溶解し、重合性二重結合を有する酸塩化物、たとえばアクリル酸クロライド又はメタクリル酸クロライドなどを水酸基又はアミノ基に対して大過剰すなわちモル数で10~100倍量加え、窒素雰囲気下で40~70℃、望ましくは50~60℃で1~5時間、望ましくは2~8時間撹拌することにより、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートを付与することができる。この反応温度及び反応時間は転化率を高くし、かつ反応中の重合や好ましくない副反応を抑制することができる範囲内に選択することが望ましいである。

片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートを得るためには、たとえば、特開昭47-21486号に示されているようなアニオン重合による方法もあるが、アルキルメタクリレートにおいては、本発明において採用した方法を用いることが最も容易であり、し

かも重合中の連鎖移動や生長ラジカルの再結合によつて両末端に水酸基又はアミノ基を有する重合体が生成することを防止できる利点がある。

このようにして得られる、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートと、親水性単量体との共重合は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合などにより、一般のラジカル開始剤、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、トールペーパーオクトエート、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などを開始剤として行なわれる。溶液重合の際の溶媒としては、原料および生成物の両者を溶解する溶媒としてジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミドなどが適当である。

該橋型ブロック共重合体中のアルキルメタクリレート単位の割合は重量基準で5%以上80%以下、好ましくは70%以下が適当であり、もつとも好ましくは10~60%である。すな

わち、共重合体中のポリアルキルメタクリレート含有量が5%以上で効果が明瞭になり、10~60%で含水時の強度が著しく増大し、吸水率の低下も少なく、生体との親和性も良好である。抗凝血性もこの範囲のポリアルキルメタクリレート含有量のと き顕著に改良される。ポリアルキルメタクリレート含有量が80%を超えると吸水率および生体親和性、特に抗凝血性が低下し好ましくない。

本発明の橋型ブロック共重合体はその吸水率を5%以下に低下させない範囲でA・B両成分以外の適当な単量体を含んでいても差し支えない。この第三の単量体または単量体混合物は共重合体が乾燥した場合の機械的安定性の向上や共重合体の透明性改良などの目的で導入されるものであつて使用し得る単量体の例をあげればメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類；メトキシエチル(メタ)

アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルエーテル、ビニルエステルおよびブタジエン、イソプレンなどのジエン系単量体などがある。又、とくに塊状重合で直ちに成形物を製造する場合は共重合反応の際、二官能性単量体たとえばジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスアクリルアミド、ビスメタクリルアミドなどを少量、望ましくは0.1~2%添加するのが物性上好ましい。

本発明によつて得られる、本質的に親水性重合体ブロックと、疎水性アルキルメタクリレートブロックとから成る橋型ブロック共重合体の成形物は親水性単量体のみから成る重合体と同様透明であり、しかも該重合体に比べて更に改良された生体親和性等にすぐれた抗血液凝固性を示し、親水性重合体として望ましい吸水率を

保ちながらしかもより高い機械的強度を有し、かつ吸水性の容易な柔軟性、可塑性、耐衝撃性を付与することができる。これに対し、親水性単量体とアルキルメタクリレートなど疎水性単量体との鎖状ランダム共重合体及び両単量体の単重合体の混合物は生体親和性及び機械的強度が劣り、とくに前者は相容性がないために相分離を起し、均一透明になりえない。

本発明の種型ブロック共重合体は鋳込重合で直接成形物を得る他、特に可塑性でかつ成形性が高いため、プレス成形、押出成形、射出成形で加工されるか、あるいは溶液から流延法で成形され、用途に応じてフィルム状、シート状、板状、管状、球状、粒状など適宜の形状を有することができる。特に生体親和性が高く、可塑性を与えることのできる利点を生かして生体組織あるいは血液と接触する部分の医用材料たとえばコンタクトレンズ用素材、人工臓器用素材、血管カテーテル、体外血液循環回路用チューブ類、子宮内用具、血液透析膜、膜系透過膜、義歯床

などの歯科材料、更には非医用材料として限外透過膜、クロマトグラフ用ゲルなどとして用いることができる。とくに該共重合体は一般式(1)におけるA、B両成分の割合によつて既存の金剛製又はプラスチック製の医療用器具と同程度の硬さあるいは軟さ及び該器具に対する接着性を付与することができるので、これらの器具の表面に被覆して用いることもできる。

次に実施例によりさらに具体的に説明するが実施例は本発明の範囲を限定するものではない。
実施例1

ドジテル酸ナトリウム5gを含む水5g中にブチルメタクリレート50mlを乳化させ、85g過酸化水素3.7ml及び硫酸第一鉄アンモニウム(モール塩)4gを加えて溶液中30℃で10時間攪拌し、数平均分子量 2.1×10^5 のポリブチルメタクリレートを得た。充分乾燥した該重合体5gをピリジン20mlに溶解し、メタクリル酸クロライド1mlを加えて溶液中50℃で8時間攪拌し、反応溶液をメタノールに加

えて反応生成物を沈澱として回収した。回収率は67%であつた。該反応生成物2.46gとヒドロキシエチルメタクリレート1.23gとをジメチルホルムアミド14mlに溶解し、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートの50%ヘキサン溶液0.02mlを加えて溶液中、ガラス封管で60℃、22時間重合を行ない反応溶液をベンゼン/ヘキサン(1:1)混合液に加えて共重合体を沈澱として得た。該共重合体は核磁気共鳴スペクトルからブチルメタクリレート単位56重量%を含有し、かつゲルパーミエーションクロマトグラフにおいて単一ピークを示した。該共重合体はジメチルホルムアミド溶液から流延法によつて無色透明の均一なフィルムを与え、そのガラス転移温度は85℃、吸水率は25%であり、電子顕微鏡によつてヒドロキシエチルメタクリレートが連続相、ブチルメタクリレートが直径100~1000Åの分散相をなすマイクロ構造を有していることがわかつた。比較のためヒドロキシエチルメタクリレートと

ブチルメタクリレートの単重合体をジメチルホルムアミド溶液として混合した流延法によつて製膜すると、相分離した不均一なフィルムとなつた。

実施例2

実施例1と同様にして得られた、片末端に水酸基を有するポリオクチルメタクリレートと、メタクリル酸クロライドとをピリジン中で反応させ、片末端に重合性二重結合を有するポリオクチルメタクリレートを合成した。該重合体とヒドロキシエチルメタクリレートを重量比1:2となるように混合してジメチルホルムアミドに溶解し、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートを開始剤として重合し、収率85%で共重合体を得た。該重合体をベンゼンで抽出してベンゼン可溶部を除き、オクチルメタクリレート単位20重量%を含む共重合体を得た。該共重合体をジメチルホルムアミド溶液から流延法によつて製膜すると無色透明のフィルムが得られた。該フィルムのガラス転移温度は25℃、

吸水率は25%、平衡含水時の引張り強度は5kg/cmであつた。

実施例 8

数平均分子量 85×10^4 の、片末端に水酸基を有するポリドデシルメタクリレート20gと、メタクリル酸クロライド4gとをヘキサメチルホルムアミド70cc中で50℃、3時間反応させて片末端にメタクリル基を有するポリドデシルメタクリレートを合成した。該重合体とヒドロキシエチルメタクリレートを重量比1:1で混合してジメチルホルムアミドに溶解し、ジソプロピルパーオキシジカーボネートを開始剤として60℃で18時間重合し、得られた共重合体をベンゼンで抽出してベンゼン不溶部を除いた。ベンゼン不溶部はドデシルメタクリレート単位52重量%を含んでいた。故共重合体をジメチルホルムアミド溶液から製膜し、ガラス板移植後20℃、吸水率が20%、平衡含水時の引張り強度が15.5kg/cmの透明フィルムを得た。同様にしてヒドロキシエチルメタクリ

レートのみを単独重合して製膜して得たフィルムの吸水率は65%、平衡含水時の引張り強度は8.4kg/cmであつた。

実施例 4

実施例1~8で得た各種樹型ブロック共重合体、比較のためのヒドロキシエチルメタクリレートとブチルメタクリレートの樹状ランダム共重合体及びポリヒドロキシエチルメタクリレートのそれぞれのフィルム各4枚ずつを試験片として時計皿に入れ、37℃の恒温槽に置いた。各試験片上に新鮮な犬のACD血液を0.25mlずつのせ、さらに0.1モル/lの塩化カルシウム水溶液0.025mlをそれぞれに加えて凝血を開始させ、適当な時間間隔で凝血塊を取り出して水洗し、ホルマリンで固定して再び水洗し、水分を除いて秤量し、凝血塊の重量をガラス板上での飽和凝血量に対する百分率として時間に対して記録した。

表1に示すように本発明で得られた樹型ブロック共重合体フィルムはとくにすぐれた抗凝血

性を示した。

表1 各種重合体の抗凝血性試験結果

| 試 料 | 塩化カルシウム添加血液 凝液9分後の凝血率(%) |
|-------------------------------|-----------------------------|
| ガラス(2) | 100 |
| 医用シリコン(2) | 50 |
| ポリ(ヒドロキシエチル メタクリレート)(HEMA) | 60 |
| HEMA/BMA鎖状共重合体(3) | 88 |
| 実施例1で得られた共重合体 | 45 |
| 実施例2で得られた共重合体 | 40 |
| 実施例3で得られた共重合体 | 48 |

1) ガラス板上の飽和凝血量に対する百分率

2) ガラス及び医用シリコンは比較のために用いた

3) HEMA:ヒドロキシエチルメタクリレート

BMA:ブチルメタクリレート

実施例 5

実施例1と同様にして得られた、片末端に重合性二重結合を有するポリブチルメタクリレ-

ートと、ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体(仕込重量比1:2)のジメチルホルムアミド溶液に、あらかじめ重クロム酸ナトリウム/硫酸で表面処理したポリエチレン凝血管カテーテルを浸漬し、風乾後100℃で2時間熱処理したものは、表面が樹型ブロック共重合体で完全に被覆されており、犬の頸静脈内に挿入して1週間以上血栓が生じなかつた。これに対し、未処理のポリエチレン凝血管カテーテルは同一条件でその表面に細かな血栓生成が認められた。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 盛

5. 添付書類の目録

- (1) 副 本 1 通
(2) 明 細 書 1 通
(3) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者

クラシヤン ナカブ
岡山県倉敷市酒津 1 6 6 0

タカ タラ コウ イテ
高 倉 孝 一

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 49 年 7 月 12 日

特 許 庁 審 議 英 雄 殿



1. 事件の表示

特 願 昭 49-58445 号

2. 発 明 の 名 称

橋型ブロック共重合体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市酒津 1621 番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙 石 襄

4. 代 理 人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社 クラレ 内
電話 東京 03 (271)1321(代表)
(6747) 弁 理 士 本 多 堅

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の



6. 補正の内容

(1) 明細書第 8 頁第 5 ~ 6 行目「……として用いられている。特に該親水性樹脂は、」を「……として用いられ、特に該親水性樹脂は、」に訂正する。

(2) 明細書第 4 頁第 9 行目

「
$$\text{吸水率} = \frac{\text{含水重合体重量} - \text{絶乾重合体重量}}{\text{絶乾重合体重量}} \times 100 (\%)$$
」を

「
$$\text{吸水率} = \frac{\text{含水重合体重量} - \text{絶乾重合体重量}}{\text{絶乾重合体重量}} \times 100 (\%)$$
」に

訂正する。

(3) 明細書第 10 頁第 8 行目「……1968 年」の方法に準じて」を「1968 年」の方法に準じて」に訂正する。

(4) 明細書第 12 頁第 7 行目「……一般の」を「……一般の」に訂正する。

(5) 明細書第 18 頁第 2 行目「……混合した流延法に」を「……混合し流延法に」に訂正する。

以 上

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 49 年 11 月 22 日

特 許 庁 審 議 英 雄 殿



1. 事件の表示

特 願 昭 49-58445 号

2. 発 明 の 名 称

橋型ブロック共重合体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市酒津 1621 番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙 石 襄

4. 代 理 人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社 クラレ 内
電話 東京 03 (271)1321(代表)
(6747) 弁 理 士 本 多 堅

5. 補正の対象

明細書の「発明の名称」の欄及び、明細書の「発明の名称」「特許請求の範囲」、「発明の詳細な説明」の欄



6 補正の内容

(1) 明細書の発明の名称の欄

「糊型ブロック共重合体の製造法」を「糊型ブロック共重合体よりなるヒドロゲル用基材」に訂正する。

(2) 明細書の発明の詳細を説明の欄

(イ) 明細書第1頁第17行目、「共重合体の製造法-----」を「共重合体よりなるヒドロゲル用基材（吸水し膨潤した状態で使用する高分子材料）」に訂正する。

(ロ) 明細書第2頁第3～4行目「-----を共重合させることを特徴とする糊型ブロック共重合体の製造法」を「-----の糊型ブロック共重合体よりなるヒドロゲル用基材」に訂正する。

(ハ) 明細書第8頁第1行目「-----更には共重合、」を「-----更にはアセタール化、共重合、」に訂正する。

(ニ) 明細書第8頁第4行目「使用された時-----」を「（ヒドロゲルとして）使用された時、-----」に訂正する。

時のいずれにおいても取扱ひ容易な柔軟性、-----」に訂正する。

(ウ) 明細書第15頁第8行目「-----できる。これに対し、」を「できるのでヒドロゲル基材として特に好適である。これに対し、」に訂正する。

(エ) 明細書第15頁第19行目「-----カテーテル、体外血液」を「カテーテル、カニューレ、シャント製、体外血液」に訂正する。

(オ) 明細書第16頁第1行目「-----歯科材料、更には」を「歯科材料などに好適であり、更には」に訂正する。

(カ) 明細書第16頁第2行目「-----として用い」を「-----としても用い」に訂正する。

(キ) 明細書第22頁第1行目「-----アクリレート共重合」を「-----アクリレートの糊型ブロック共重合」に訂正する。

(8) 明細書の「特許請求の範囲の欄」

別紙のとおり

(4) 願書の「発明の名称」の欄

(ホ) 明細書第8頁第5～6行目「-----用いられている。特に該親水性樹脂は、」を「-----用いられ、特に」に訂正する。

(ヘ) 明細書第4頁第8行目「-----定着される」を「-----定義される」に訂正する。

(ト) 明細書第9頁第1行目「オクタルメタクリレートなどが-----」を「オクタルメタクリレート、ドデシルメタクリレートなどが-----」に訂正する。

(チ) 明細書第14頁第11行目「ビスアクリルアミド、」を「ビスアクリルアミド類、」に訂正する。

(リ) 明細書第14頁第12行目「ビスメタクリルアミドなど-----」を「ビスメタクリルアミド類など-----」に訂正する。

(ニ) 明細書第14頁第17行目「成形物は親水性単量体-----」を「成形物は吸水時においても親水性単量体-----」に訂正する。

(ホ) 明細書第15頁第2行目「かつ取扱ひ容易な柔軟性-----」を「かつ乾燥時及び吸水

別紙のとおり

特開 昭50-150793(9)

(2,000円)

(特正) 特 許 願

昭和49年5月24日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

クラレ
ヤマト
塊型ブロック共重合体よりなるヒドロゲル
用基材

2. 発明者

クラレ
岡山県倉敷市西津1625
中 島 俊 秀 (ほか1名)

3. 特許出願人

倉敷市西津1621番地
(108) 株式会社 ク ラ レ
代表取締役 仙 石 稟

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社 ク ラ レ 内
電 話 東京 03 (271) 1321 (代表)
(6747) 弁 理 士 本 多 堅

2. 特許請求の範囲

片末端に水酸基又はアミノ基を1個有し、かつアルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレートと、分子内に重合性二重結合を有する酸塩化物とを反応させることにより得られた、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートと親水性単量体との塊型ブロック共重合体よりなるヒドロゲル用基材。

5. 添付書類の目録

(1) 副 本 1 通
(2) 明 細 書 1 通
(3) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者

クラレ
岡山県倉敷市西津1660

高 倉 孝 一

WEST

Searches for User *tzalukaeva* (Count = 4573)

Queries 4524 through 4573.

| S # | Updt | Database | Query | Time | Comment |
|--------------|----------|-------------------------------|---|------------------------|---------|
| <u>S4573</u> | <u>U</u> | USPT | (5408019.pn.) and gel\$ | 2002-04-01 19:12:30 | |
| <u>S4572</u> | <u>U</u> | USPT | 5408019.pn. | 2002-04-01 19:02:37 | |
| <u>S4571</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | varghese-s\$.in. | 2002-04-01 18:05:34 | |
| <u>S4570</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | lele-ashish\$.in. | 2002-04-01 18:04:18 | |
| <u>S4569</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | ashish-kishor\$.in. | 2002-04-01 18:03:59 | |
| <u>S4568</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | ((alcohol or ethanol) absorb\$) and (polymer\$ absorbent) | 2002-04-01 18:00:00 | |
| <u>S4567</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | ((alcohol or ethanol) absorb\$) | 2002-04-01 17:59:31 | |
| <u>S4566</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | ((butylacrylamide or butyl acrylamide)same (AMPS or acrylamido methyl propanesulfonic acid)same copolymer\$) and ((alcohol or ethanol) with absorb\$) | 2002-04-01 17:58:08 | |
| <u>S4565</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | ((acrylamide or butyl acrylamide)same (AMPS or acrylamido methyl propanesulfonic | 2002-04-01 17:56:58 | |

| | | | | |
|--------------|----------|-------------------------------|---|------------------------|
| | | | acid)same copolymer\$) and (alcohol or ethanol with absorb\$) | |
| <u>S4564</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | ((\$acrylamide or butyl acrylamide)same (AMPS or acrylamido methyl propanesulfonic acid)same copolymer\$) and absorbent | 2002-04-01 17:47:23 |
| <u>S4563</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | ((\$acrylamide or butyl acrylamide)same (AMPS or acrylamido methyl propanesulfonic acid)same copolymer\$) and (polymer\$ absorbent) | 2002-04-01 17:44:56 |
| <u>S4562</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | (\$acrylamide or butyl acrylamide)same (AMPS or acrylamido methyl propanesulfonic acid)same copolymer\$ | 2002-04-01 17:43:39 |
| <u>S4561</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | (butylacrylamide or butyl acrylamide)same (AMPS or acrylamido methyl propanesulfonic acid)same copolymer\$ | 2002-04-01 17:42:43 |
| <u>S4560</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | (butylacrylamide or butyl acrylamide)with (AMPS or acrylamido methyl propanesulfonic acid) | 2002-04-01 17:31:09 |
| <u>S4559</u> | <u>U</u> | USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD | polymer\$ absorbent | 2002-04-01 17:27:18 |